五、發明說明(41)

行此種共聚反應之苯乙烯類或 (甲基) 丙烯酸酯類共聚單體組合進行慣用自由基或陰離子聚合反應。使用苯乙烯和甲基丙烯酸甲酯充作共聚單體之前並分支聚合物可以下列程式表示:

其中, x 係 5 至 3 0 重量%之 I E M 衍生聚烯烴臂, y 係 2 5 至 6 5 重量%苯乙烯且 z 係 3 0 至 7 0 重量%之甲基

jχ

ijŢ

五、發明說明(42)

甲基丙烯酸酯。

依本發明其它具體化實例,亦可使用多官能異氰酸酯或延伸之異氰酸酯形成反應聚合物主幹。可使用之技術之一係以異氰酸酯與可三聚形成一種非常安定之六原子環結構之已知能力爲底。此種化合物已知爲異氰脲酸酯,且具有以下結構:

五、發明說明(43)

(烷基氨基)苯,三羟甲基丙烷,三羟基苯,三氨基苯第一產生代樹枝狀體分子保由二胺(或多元胺)與氧化乙烯,諸如寇卓爾(Quadrols®)(BASF Wyandotte Corporation 商標)三羧酸等反應形成。利用脲/胺酯連結有利於製備具有6至24個臂之分支聚烯烴。

本發明中充作主幹之 "經延伸之異氰酸酯" 視選擇性二異氰酸酯與多元醇或三聚氰胺反應,隨後當過量二異氰酸甲苯酯與季戊四醇反應時,與下列程式表式之對應選擇性嵌段異氰酸酯第二次三聚:

NCO Ċ CH₂ ĊĦ2 NCÓ - NCO

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

五、發明說明(45 MHCOB H₃C CH3 EP-OH (EP-NH₂) H₃C CH, OEP

本紙張尺度適用中國國家標準 (CNS) A4規格 (210×297公釐)

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

五、發明說明(46)

本技藝中所知之、選擇性二異氰酸酯、係二個非相等 反應之NCO基,即,NCO基之一最好進行嵌段和三聚 反應,留下另一個NCO進行後續化學改善作用。二異氰酸甲苯酯和二異氰酸異佛爾酮酯(見 J. 塗層技術(Coating Technology) 5 4 卷 , 6 8 7 號 , 1 9 8 2 , 4 3 頁)係選擇性二異氰酸酯實例。

、延伸之異氰酸酯、主幹亦可以多元醇和選擇性之二異氰酸酯交替反應製備。該種主幹之實例係由第一三羟甲基丙烷與二異氰酸甲苯酯反應製。最初該對位NCO基不在反應之列。該異氰脲酸酯再與季戊四醇反應產生一種具有9個羟基之核分子。其可與一種當量之二異氰酸甲苯酯反應製成一種具有9個異氰酸酯基之分支主幹,當其與羟基或胺基末端聚烯烴反應時,會產生一種9個臂之分較聚烯烴。一種異氰酸酯或其它三異氰酸酯與其它多元醇和選擇性二異氰酸酯依序反應可產生一種具有6至15個質之主幹。

請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁

其中 R 23係 具有 0 至 4 個碳 原子之烷基, Y 最好 為氫,但是亦可為一種有機基,諸如分支或直鏈烷基,一種酐,一種類基,一種雜環基或其它含 1 至 1 2 個碳原子之有機基。另外,Y可為一種鹵素,諸如氦,溴或碘。X可為 O H 或一烷氧基,其中,烷基含有 1 至 8 個碳原子。這些接枝單體中較佳者係順式丁烯二酸酐,衣康酸酐。

亦適於充作官能化分支聚烯烴之接枝單體係烯烴不飽和羧酸單體衍生物,諸如丙烯酸或甲基丙烯酸或其酯類,同樣爲熱悉本技藝者已知之接枝單體。通常,丙烯酸和甲基丙烯酸衍生物含有4至16個碳原子。該丙烯酸和甲基丙烯酸接枝單體中較佳者具有下列結構:

$$CH_2 = C - C - O - R_{25}$$

其中,R24係氫或C1至C4烷基(例如,甲基,乙基等),R25保由C1至C8烷基,酮官能烷基,環氧官能烷基,一NH2或-NR2(其中R 一可爲H或C1至C8烴,且二個R 一基必須相同)組成之集合中選出。丙烯酸或甲基丙烯酸接枝單體集合中特佳者係甲基丙烯酸縮水甘油酯,甲

五、發明説明(48)

基 丙 烯 酸 酯 , 甲 基 甲 基 丙 烯 酸 酯 , 乙 基 甲 基 丙 烯 酸 酯 和 氨 基 丙 基 甲 基 丙 烯 酸 酯 以 及 丙 烯 醯 胺 。

可用於官能化分支聚烯烴之其它接枝單體集合係含有2至25個碳原子之乙烯基胺,最好是雜環乙烯基胺。此種胺已知爲官能化接枝單體,而且包括烯丙基胺,N一乙烯基吡啶,N一乙烯基吡咯烷酮,乙烯基內醯胺,乙烯基吡啶,N一乙烯基咪唑和乙烯基已內醯胺,1一乙烯基吡啶,N一乙烯基吡咯烷酮,乙烯基唑唑和9一乙烯基咪唑,烯丙基胺,4一甲基一5一乙烯基噻唑和9一乙烯基啡唑。此種接枝聚合物詳違於 U.S.專利4,340,6

如熟悉本技藝者所認可,其它先前技藝所述適於官能化分支聚烯烴之乙烯基單體同樣可於本發明實例中使用。 此種另外之乙烯基化合物實例係乙烯基矽烷和乙烯基苄基 鹵化物,如乙烯基三甲氧基矽烷,乙烯基二乙基氯矽烷, 乙烯基苄基氧等。適用矽烷接枝單體之另外敘述於 U.S.專利4,340,689號,本文提出該揭示以供參考。

酸聚合物之組成係由傅利葉轉換紅外線光譜學測定。
該聚合物分子量係於 1 5 0 ℃下,使用 1 , 2 , 4 - 三氯苯充作溶劑之體積排斥色層分析差別黏度計(SEC - DU)測定。該 SEC - DU技術係用於計算數量平均分子量(M n),重量平均分子量(M w)和分子量分佈(MWD = M w/M n)。該分支聚合物之贊數自定義爲該分

五、發明説明(49)

支聚合物SEC-DU色層譜頂部分子量對原聚烯烴(偶合反應前)SEC-DU之比率。因此,本文定義之臂數量爲實驗用主幹上臂之平均數。末端不飽和種類和不飽和度係由普騰核磁共振光譜(「H-NMR),且指出每100,000個碳原子爲一組。

製備末端不飽和聚烯烴

聚合物A

於一個1.5公升(2)之分批反應器中進行乙烯一 丙烯聚合作用。於該反應器中裝入300m 2已烷。隨後 以乙烯(C2)和丙烯(C3)加壓至0.8 M P a 並調 節使頭部丙烯對乙烯之莫耳比爲2:1。該反應器溫度維 持40℃。其次將4微莫耳之

S(2-Ind)2ZrCQ2(硫橋二氢化二钴基鋯)和5m莫耳之甲基鋁氧烷裝入該反應器。該單體聚合時,將200標準公升/小時(s1/hr)內烯和100s1/hr乙烯加入該反應器儘可能使濃度維持一定。30分鐘後,將該反應器減壓終止聚合作用。該聚合溶液還原,溶劑蒸發並於奠空80℃下乾燥該聚合物。形成之聚合物分析資料如下:

 Mn(g/莫耳) = 1 3 2 0
 C3(wt%):56

 Mn(g/莫耳) = 2 5 0 0
 3 9 5 乙烯基基團

 MWD = 1.9
 9 3 5 乙烯基二烯基團

五、發明說明(50)

聚合物B

於1.5 **Q**連續攪拌型反應器中進行乙烯一丙烯聚合作用。將溶劑,單體和觸媒組份連續進料至反應器中,且由該反應器連續去除聚合物溶液。使用下列參數:

己烷(kg/hr)=1.67 觸媒(Et(1-

乙烯(S1/hr)=138 共觸媒(甲基鋁氧烷)

丙烯(S1/hr)=429 聚1

製造率 (g/hr) = 173

反應停留時間(分鐘)=

1 5

形成之聚合物分析資料如下:

$$C_{3}(wt\%) = 53$$

$$M W D = 2 . 1$$

聚合物C

進行如上述聚合物B之乙烯一丙烯聚合作用。將溶劑 單體和觸媒組份連續進料至反應器,並由反應器連續去

五、發明說明(51)

除聚合物溶劑。使用下列參數:

己烷 (kg/h r) = 1 , 6 4 觸媒 (E t (1 -

I n d) 2 Z r C 1 2)

(m莫耳/hr)=25

乙烷(kg/hr)=143

共觸媒(甲基鋁氧烷)

(m 莫耳/hr)=12

丙烯 (kg/hr) = 4 4 2

聚合溫度(℃)=40

製造率(g/hr)=189

反應停留時間 (分鐘)=

1 5

形成之聚合物分析資料如下:

Mn(kg/莫耳)=24

 $C_{3}(wt\%) = 52$

Mw(ks/莫耳) = 5 8

17 乙烯基基图

M W D = 2. 5

50乙烯基二烯基團

聚合物D

依聚合物A之程序進行乙烯之聚合作用。以750ml和更基庚烷進料至反應器。隨後,僅以乙烯將反應器加壓至0.8MPa。將反應器溫度維持在185℃。其次將載有Ti觸媒之MgCl2(其中Ti濃度爲0.002m其耳/l)與0.05m其耳/l之三乙基鋁進料至該反應器。聚合作用時,儘可能維持一定之乙烯壓力。10分鐘後,將反應器減壓終止該聚合作用。蒸發

Ş.

割

五、發明說明(52)

該溶劑並於真空 6 0 ℃下乾燥復原該聚合物。該聚合物分析如下:

M n (kg/ 莫耳) = 1 6

4 3 乙烯基基團

Mw(kg/莫耳)=55

6 內部 C = C

MWD = 3.5

聚合物E

依聚合物 A 之程序進行丙烯聚合作用。該反應器裝填500m Q 庚烷。隨後,僅以丙烯將該反應器 70壓至0.7M P a。反應器溫度維持於 40℃。其次,將10徵莫耳之M e 2S i (2,4 M e 2C p) 2Z r C 1 2 [二甲基甲矽烷基橋二(2,4 一二甲基環戊二烯)二氯化锆)和 32m 莫耳之甲基鋁氧烷進料至反應器。聚合作用時,丙烯壓力儘可能維持一定。30分鐘後,將該反應器減壓終止聚合作用。將溶劑蒸發並於與空 60℃下乾燥復原該聚合物。分析結果如下:

M n (kg/莫耳) = 5 . 5

2 5 0 個乙烯基二烯基團

Mw(kg/莫耳)=9.2

M W D = 1 . 7

聚合物F

依聚合物B之程序進行乙烯一丙烯一1一辛烯之三聚

五、發明說明(53)

作用。將溶劑,單體和觸媒組份連續進料至反應器,並由 反應器連續去除聚合物溶液。使用下列參數:

己烷(kg/hr)=2.32 觸媒VOC (a/促進劑

(m莫耳/hr)=

0 . 8 / 3 . 2

乙烯 (S 1 / h r) = 9 1 共觸媒 (E

共觸媒(Et2AQCQ

) (m 莫耳/ h r) =

2 1

丙烯 (S 1 / h r) = 1 5 3 聚合溫度 (℃) = 3 9

辛烯 (m l / h r) = 2 1 4 反應停留時間 (分鐘) =

1 3

製造率(g/hr)=190

使用二氯苯基醋酸乙基酯充作觸媒之促進劑。形成之聚合物分析資料如下:

Mn(kg/莫耳)=32

C 2 / C 3 / C 4 (莫耳%

) = 6 6 / 2 8 / 5

Mw(kg/莫耳)=76

4個乙烯基基團

M W D = 2 . 4

18個乙烯基二烯基團

1 9 個反乙烯基基團

聚烯烴之純化

五、發明説明(54)

某些實例中,必須利用官能化作用或前臂之偶合去除 觸媒和共觸媒殘餘。聚合物溶解於己烷中,並以4N氯化 氫溶液清洗。隨後該己烷曆以水清洗三次,然後將己烷蒸 發,並於80℃與空中乾燥形成之聚合物。

末端不飽和聚烯烴與聚氮矽烷之反應

實施例 1

將溶解於甲苯之聚合物A與聚甲基氫矽氧烷(其每個分子平均含有48個Si-H基),該聚合物A中之C=C與矽氫烷中Si-H鍵爲1:1莫耳比。每莫耳C=C添加0.022莫耳溶於於異丙醇中之H2PtCQ6·6H2O。該反應混合物於80℃攪拌48小時。於80℃與空下蒸發溶劑後還原之聚合物以SEC-DU分析,具有48個營。

實施例 2

將溶於五甲基庚烷之聚合物 B 以 1 0 0 0 / 1 之莫耳 比與溶於四氫呋喃之 H 2 P t C Q 6·6 H 2 O 混合。將每 分于平均含有 3 5 個 S i 一 H 基之聚甲基氫矽氧烷加入該 反應混合物中,如此 S i 一 H 對聚合物 B 中之莫耳比為 5 / 1。該反應混合物於 I 4 0 ℃攪拌 I 4 天。將 8 0 ℃眞 空下蒸發溶劑混合物後收集之聚合物以 S E C - D U 分析 之,其含有 5 個質。

五、發明說明(55)

實施例 3

將溶於甲苯中之聚合物 B 以 1 0 0 0 / 1 莫耳比與溶 於四氫呋喃中之 H 2 P t C Q 6 · 6 H 2 O 混合。將每個分 子平均含有 4 8 個 S i - H 基之聚甲基氫砂氧烷加入反應 混合物中,使 S i - H 對聚合物 B 中之 C = C 莫耳比爲 5 / 1。該反應混合物於 9 0 ℃ 攪拌 5 天,每天都添加等整 分之觸媒。以 S E C - D U 分析於 真空 8 0 ℃下蒸發溶劑 後復原之聚合物,其含有 1 0 個 營。

實施例 4

以實施例 3 之程序將聚合物 C 與聚甲基氫矽氧烷反應
, S i - H 對聚合物 C 中之 C = C 莫耳比爲 6 / 1 。 分析
反應復原之聚合物,其合有 8 個臂。

實施例 5

將溶於甲苯中之聚合物 C 與亦溶於甲苯中之 P t (P P h s) 4以莫耳比 1 0 0 0 / 1 混合。將實施例 1 中之聚甲基氫砂氧烷加入反應混合物中,使 S i 一 H 與聚合物 C 之 C = C 莫耳比馬 5 / 1。該反應混合物於 4 0 ℃ 攪拌 5 天後,復原之聚合物經分析含有 4 6 個管。

實施例6

將溶於二甲苯之聚合物D(一種末端不飽和聚乙烯)

五、發明說明(56)

與溶於四氫呋喃之H2Pt C Q e・6 H2O以1000/ 1 莫耳比混合。將實施例 I 中溶於甲苯之聚甲基氫矽氧烷加入,使 S i 一 H 對聚合物中 C = C 莫耳比爲 5 / 1。將形成之混合物於 1 1 0 ℃ 攪拌 4 天。於 8 0 ℃ 奠空下蒸發溶劑復原之聚合物經分析含有 4 個營。

實施例 7

將末端不飽和聚丙烯之聚合物 E 依實施例 6 之程序反應。復原之聚合物經分析含有 8 個營。

實施例8

將末端不飽和聚合物 F 依實施例 6 反應,但是:使用 溶於甲苯之 P t (P P h a) 4 充作觸媒,且該反應混合物 於 9 0 ℃ 攪拌 1 4 天。復原之聚合物經分析含有 6 個臂。

<u>矽烷末端聚烯烴之製備與其聚合產生一種具有聚烯烴營之</u> 聚矽氧烷主幹

實施例 9

將溶於甲苯之聚合物A與溶於甲苯之HSiCQa(三氯矽烷)混合,其莫耳比爲每30個Si-H中有1個聚合物A中之C=C。將溶於異丙醇之H2PtCQ6·6H2O以0.012/C=C莫耳比加入該反應混合物中。該反應混合物於25℃攪拌2天,然後於80℃價空

五、發明說明(57)

下蒸發該溶劑與過量之三氯矽烷復原該聚合物。

然後將復原之聚合物再溶解於甲苯中。加入3莫耳丁醇,於60℃攪拌一天進行該反應。添加過量水後,再攪拌該混合物1天。復原之聚合物含有20個臂。

末端不飽和聚烯烴之羟基和胺基衍生作用

實施例10

(a) 將溶於四氫呋喃之聚合物 A 和溶於四氫呋喃之 9 一硼雙環〔3.3.1〕壬烷(9 - B B N)以 B - H 對聚合物 A 中 C = C 莫耳比爲 1 / 1 之比例混合。於 4 0 ℃ 攪拌該反應混合物 2 小時。

(b)將上述反應混合物冷卻至0℃。將組份對聚合物A中C=C之奠耳比分別為1.9/1和7.5/1之氫氧化鈉(水中6M,不含氧)與過氧化氫(於水中30%)加入。然後加熱該混合物至50℃,並維持該溫度攪拌2小時。蒸發去除該有機溶劑,並將形成之混合物溶於汽油。這些層分離後,以5%HCQ溶清洗該有機層,然後再以水清洗三次。蒸發該石油以復原羥末端聚合物A(聚合物A-OH),隨後於眞空60℃乾燥之。

(c)將上述程序(a)製備之反應混合物於室溫下以聚合物A中C=C對氫氧化銨中N莫耳比1/1之比例下,以NH4OH溶液(25wt%,不含氧)處理之。 然後,緩慢加入含等莫耳量之NaOCl(13%活性

五、發明說明(58)

C Q , 不含氧) , 該形成混合物再攪拌 3 至 4 小時 , 蒸發 該有機溶劑並加入汽油以溶解該聚合物。將三當量之甲醇 加入, 使該聚合物沉澱。過濾並於真空 6 0 ℃ 乾燥復原該 胺末端聚合物 A (聚合物 A - N H 2) 。

實施例11

(a) 將聚合物 1 0 (b) 製備之聚合物 A - O H 溶 於四氫呋喃,並與溶於四氫呋喃之聚丙烯醯氯 (M w = 2 0 0 0) 混合使聚烯烴中- O H 對聚丙烯醯氯之莫耳比 爲 1 / 0 . 0 6 5 。將催化數量之毗啶加入,並於 5 0 ℃ 攪拌該溶液 5 天。於 8 0 ℃ 奠空下蒸發該溶劑後復原之聚 合物經測量有 1 8 個臂。該聚烯烴經由酯基連結。

(b)將實施例10(c)製備之聚合物A-NH2 溶於四氫呋喃,並與同實施例11(a)之聚丙烯醯氯(Mw=2000)反應。該聚烯烴營經由酶胺基連結。

甲基丙烯酸酯末端聚烯烴之自由基聚合反應

實施例 1 2

(a)將實施例10(b)所製之聚合物A-OH溶於伸甲基氯中,並與存在催化數量毗啶之過量甲基丙烯醯氯於室溫攪拌3天反應之。以慣用技術復原並純化該甲基

五、發明說明(59)

丙烯醯酯末端聚烯烴(聚合物 A - O - M A)。

(b)將甲基丙烯酸酯末端聚烯煙溶於四氫呋喃中,並以1/0.16 C=C/過氧化物之莫耳比與二枯基化過氧混合。該溶液於200℃加熱3小時。於80℃與空蒸發該溶劑,並將殘餘物溶於汽油中。加入甲醇使該聚合物沉澱,於與空60℃乾燥後分析之,其合有29個臂。該聚烯烴臂經由酯基連結。

甲基丙烯酸酯末端聚烯烴與乙二醇二甲基丙烯酸乙烯酯之共聚作用

實施例13

依實施例 1 0 a , b 和 1 2 a 步驟製備甲基丙烯酸酯 末端聚合物 B 並純化之。將該聚合物溶於四氫呋喃中,並加入丙烯酸酯單體對聚合物 B - O - M A 莫耳比分別為 1 6 / 1 和 3 / 1 之甲基丙烯酸甲酯和二甲基丙烯酸伸乙基 2 二醇酯。以 0 . 1 6 / 1 聚合物中 C = C 之莫耳比將 偶氮雙異丁腈加入該反應混合物中。然後於 6 0 ℃加熱該混合物 7 2 小時。於 8 0 ℃真空下蒸發該溶劑,復原該分支聚合物,並以 S E C - D U 分析,其顯示 1 2 3 個臂。

硼 酸 化 聚 烯 烴 與 甲 基 丙 烯 酸 單 體 之 共 聚 作 用

實施例14

計

五、發明說明(60)

將溶於四氫呋喃之聚合物 B 與亦溶於四氫呋喃之 9 -B B N 以每個聚合物 B 之 C = C 與 B H 爲 1 / 1 之莫耳比混合。該混於物於 4 0 ℃加熱並攪拌 2 小時。其次將甲基丙烯酸甲酯和二甲基丙烯酸伸乙基乙二醇酯以丙烯酸酯單體對聚合物 B 之莫耳比分別爲 1 0 0 / 1 和 1 0 / 1 之比例加入。於該溶液中加入 5 增量之氧。然後將該混合物加熱至 5 0 ℃,並攪拌 2 4 小時。於 8 0 ℃奠空蒸發該溶劑。形成之分支聚合物經測量具有 5 2 個質。

具有聚烯烴臂之聚伸烷基胺樹枝狀體

實施例 1 5

(a) 順式丁烯二酸酐末端聚烯烴之製備

將溶於甲苯之聚合物 A 以亦溶於甲苯之 9 - B B N 以聚合物 A 中 C = C 對 B - H 鍵 1 = 1 之莫耳比處理之。該混合物加熱至 4 0 ℃,並於該溫度攪拌 2 小時。之後,以原聚合物 A 中 C = C 莫耳數爲基準之 1 = 1 莫耳比將順式丁烯二酸酐加入該熱反應混合物中。空氣可進入該反應容器中,且該混合物於 5 0 ℃攪拌 2 天。純化後復原一種順式丁烯二酸酐末端聚合物 A (聚合物 A - M A h)。

(b) 於溶解於四氫呋喃之純化聚合物 A - M A h 中加入 一種第二產生代樹枝狀體, D A B (P A) 4 (P A) s,

ŝТ

五、發明說明(61)

,其係依WO 93/14147實施例I至IV,由1,4一二氨基丁烷,丙烯腈和氢製成,其中附於聚合物A之MA基對樹枝狀體之一NH2基之莫耳比爲1:1。將該反應混合物加熱至50℃,並維持該溫度並攪拌18小時。蒸發該溶劑,並將殘留物溶於m一二甲苯中。該m一二甲苯加熱至160℃,並經由共沸混合物將水去除以使該偶合產物爲亞胺形式。5小時後,水之去除作用己完成,並於真空80℃蒸發該m一二甲苯。形成之聚合物以SEC-DU分析,其具有8個營。

具有聚烯烴管之異氰基酯主幹

實施例16

經由實施例 1 0 a , b 之程序將聚合物 A 轉化成聚合物 A 一 O H , 並 溶於四氫 呋喃。將 Tolonate HDT,一種將 1 , 6 一二異氰酸基大甲烯三聚形成之三異氰酸酯溶於四氫 呋喃中,且以每個聚合物 A 一 O H 1 / 2 三聚分子之 莫耳比加入。將催化數量之二丁基錫月桂酸酯 加入 該反應混合物中,然後加熱至 5 0 ℃並攪拌 6 小時。然後將溶於四氫 呋喃之季戊四醇以經末端聚合物 A 0 . 1 2 5 / 1 之 莫耳比加入反應混合物中。該混合物再攪拌 1 2 小時。分析由該反應復原之分支聚合物,其具有 8 個經由胺酯鍵連結之聚烯經管。

ŧТ

五、發明說明(62)

具有聚烯烴質之二氨基二苯基胺末端 樹枝狀體

實施例17

(a) 製備以4,4~-二氨基二苯基胺爲末之樹枝狀體

樹枝狀體 A E B (P A) 6 係依 W O 9 3 / 1 4 1 4 7 實施例 1 - I I ,以 1 , 3 , 5 - 三 (氨基乙基) 苯充作核與一個丙烯腈/氫之產生代所製成。

A E B (P A) s的 6 個末端氨基依 U . S 專利 4 , 5 8 7 , 3 2 9 號實施例 C 之程序,以 2 1 個甲基丙烯酸酯對 1 個樹枝狀體之莫耳比之過量甲基丙烯酸酯反應形成 A E B (P A) s (M A) 12。該樹枝狀體溶於甲醇中,而且將甲醇中之 4 , 4 ~一二氨基,二苯基胺 (

DADPA)以二胺/每莫耳酯基 2 . 5 之莫耳比混合之。該混合物維持室溫,並以奠空蒸餾法去除甲醇。分析殘留物之一CONH-基(無殘留之-CO2CH3)並直接用於(C)。

(b) <u>甲苯磺醛酸酯之製備</u>

依實施例 1 0 a , b 製備聚合物 B - O H 並純化之。 然後將其溶於甲苯中。每莫耳聚合物 B - O H 中之 O H 添加莫耳之毗啶。然後以每莫耳 O H 1 . 5 莫耳之莫耳比緩 慢加入 p - 甲苯磺醯氯。該混合物於室溫攪拌 2 4 小時, 然後以等體積之 H C & 和冰 (1 : 1) 處理之。這些層會

五、發明說明(63)

分析,以水清洗該甲苯溶液,且於真空30℃去除溶劑, 復原該甲苯磺醯酸酯末端聚合物B(聚合物B-OTos)。

(c)聚合物B-OTos與(AEB)(PAs)(MA)12(DADPA)12之反應

將答於四氫联喃之樹枝狀體與亦溶於四氫联喃之聚合物 B - O T o s 混合,並加熱至 1 0 0 ℃ 3 6 小時。然後將該溶液冷卻至室溫,並加入足夠之水性 K O H 使混合物成爲鹼性。該層分離後於奠空 8 0 ℃蒸發四氫呋喃。分析形成之分支聚合物 B,其具有 1 2 個經由胺基運結之聚烯經費。

乙烯基脲末端聚烯烴之聚合作用

實施例18

(a) <u>胺末端聚合物 A 與異氰酸乙烯基酯之反應</u>

依實施例 1 0 a , c 製備聚合物 A - N H 2。將該純 化之聚合物 A - N H 2 溶於乾甲苯中,並與溶於乾甲苯之 異氰酸 m - 異丙基 - α , α - 二甲基苯基酯以聚合物 A -N H 2對 - N C O 1 : 1 之莫耳比混合。加入濃度爲反應 物 0 . 1 5 莫耳%之錫二肉桂酸二丁酯充作觸媒。混合物 加溫至 3 5 ℃並攪拌 6 小時或攪拌至紅外線光譜中N C O

ÌT

五、發明說明(64)

尖峰消失爲止。該乙烯基關聚合物A與甲醇沉澱並於俱空 50℃乾燥之。

(b) 自由基聚合作用

將該乙烯基脲聚合物 A 再溶於乾甲苯中。分別以 5 / 1 和 1 0 / 1 單體對乙烯基聚合物之莫耳比加入苯乙烯和甲基丙烯酸加酯。以 0 . 1 5 / 1 單體莫耳比加入偶氮異丁基腈,並將該反應加熱至 6 0 ℃。持續攪拌 2 4 小時,之後蒸發溶劑和任何末反應單體。將發留物溶於汽油並沉澱於甲醇中。該分支聚合物於眞空 6 0 ℃下乾燥並分析之,其具有 3 3 個聚烯烴管。

SMA聚合物與聚合物A-NH2之反應

實施例19

依實施例 1 0 a, c 程序製備聚合物 A - N H 2。然 後將純化之聚合物 A - N H 2溶於四氫呋喃,並與亦溶於 四氫呋喃,酐基對胺基莫耳比 2 / 1 比例的苯乙烯 / 順式 丁烯二酸酐共聚物(順式丁烯二酸酐含量 3 0 w t %, M n = 2 0 0 0 0)混合。將反應混合物加熱至 6 0 ℃並 攪拌 5 天。蒸發該溶劑並將殘留物溶於 m - 二甲苯中。將 m - 二甲苯溶液加熱至 1 6 0 ℃,並以共沸混合物去除水 ,强迫其反應成亞胺形式。 7 小時後,於奠空 8 0 ℃蒸發 該 m - 二甲基。形成之聚合物以 S E C - D U 測定特色為

五、發明說明(65)

具有30個臂。

具有聚烯烴臂之聚(乙烯基甲醛)

實施例20

依實施例10a, b, 17c之程序製備聚合物B-OTos, 並將其溶於四氫呋喃。將一種聚(乙烯基甲醛)(縮醛化60莫耳%,酶35莫耳%,Mn=1000)亦溶於THF中。將這二種溶液混合,得到醇官能度對甲苯磺醯酸酯基之莫耳比爲15/1。該混合物於80℃攪拌5天。於與空去除溶劑並以SEC-DU分析該殘留物,其爲具有12個營之分支聚烯烴。

亲 廖 結 樽 之 製 備

寅 施 例 2 1 A

將溶於甲苯之聚合物(與溶於異丙醇之H2PtCQ6
·6H2O以1000/1之莫耳比混合。將每個分子平均含有48個Si-H基之聚甲基氫砂氮烷(PMHS)加入該反應混合物,使Si-H對聚合物C中C=C之莫耳比為5/1。於90℃攪拌該反應混合物3天。然後將對聚合物C中C=C莫耳比為1/1之1,7一辛二烯加入,並繼續反應。2天後,該反應由過量之1一辛烯阻止。以SEC-DU分析於質空80℃下蒸發後復原之聚合

五、發明說明(66)

物,其含有6個臂。

實施例21B

將溶於甲苯之聚合物 C 與溶於異丙醇之 H 2 P t C Q 6

· 6 H 2 O 以 1 0 0 0 / 1 莫耳比混合。將每個分子平均
含有 4 8 個 S i 一 H 基之 P M H S 加入該反應混合物,使
S i 一 H 對聚合物 C 中之 C = C 莫耳比為 5 / 1 。另外,
將四甲基四乙烯基環四矽氧烷(T M T U S) 加入反應混合物中,使 C = C (T M T U S 中者) 對 P M H S 中之
S i 一 H 莫耳比為 0 . 7 。該反應混合物於 9 0 ℃攪拌 3
天。 3 天後,該反應由過量之 1 一辛烯阻止。以 S E C 一
D U 分析於真空 8 0 ℃下蒸發溶劑後復原之聚合物,其合

實施例21C

重複實施例21B之狀況,但是以C=C對PHMS 之Si-H莫耳量爲0.3之莫耳比添加TMTUS。以SEC-DU分析奠空80℃下蒸發溶劑後復原之聚合物,其含有10個臂。

具有聚烯烴實之聚酯胺樹枝狀體

實施例22

依W〇 93/14147實施例,概述之程序,將

五、發明說明(67)

三(氨基乙基)苯,AES和25%之過量衣康酸甲酯(MI)於甲醇中以40℃反應24小時。以真空蒸餾去除過量MI和甲醇後,AES(MI)。半個產生代樹枝狀體由甲醇再結晶。

將該AES(MI) 6溶於四氫呋喃中,並與亦溶於四氫呋喃之聚合物B-OH以分別爲1/12莫耳比混合。該溶液於100℃攪拌48小時。然後溫度降至60℃,並於眞空下蒸發該溶劑。分析形成之分支聚合物,其具有12個經由酯基連結之營。

具有胺末端聚烯烴之異氰酸酯末端樹枝狀體

實施例23

將 T M I 和甲基一乙基酮肟(M E K)於燒瓶中以 1 : 1 莫耳比混合,其保緩慢添加酮肟,使溫度維持在 4 0 ℃。將溶於二甲苯之辛酸鉀(佔反應物固體重量 0 . 1 w 1 %)加入該混合物,且該溫度上升至 8 5 ℃。溫度維持 8 5 ℃ 1 . 5 小時,然後降至 3 0 ℃。分別爲 1 / 8 之 莫耳比將溶於二甲苯之胺末端樹枝狀體加入 T M I - M E K 之二甲苯溶液中。該反應混合物維持 5 0 ℃ 2 0 小時。 蒸發該溶劑,且該嵌段異氰酸酯樹枝狀體

DAB(PA)4(PA)a(TMI-B)由甲醇中再結晶。

該DAB(PA) 4(PA) 8(TMI-B) a於奠

五、發明說明(68)

空 1 0 m m 下加熱,於 1 3 0 ℃以氮清洗 3 0 分鐘去嵌段。溫度降至室溫,且將形成之 D A B (P A) 4 (P B) s (T M I) 溶於二甲苯中。將溶於二甲苯之聚合物 A - N H 2以分別爲 8 / 1 之莫耳比加入該樹枝狀體。該溶液加熱至 5 0 ℃並攪拌 2 4 小時。於奠空蒸發溶劑,並分析復原之聚合物,其具有 8 個經由脲鍵連結之臂。

實施例24

℃乾燥。以SEC-DU測量該分支聚合物,其具有6個智。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

六、申請專利範圍

附件一A:

第85108488號專利申請案中文申請專利範塵修正本

民國86年6月修正

先閱讀背面之注意事項再填寫本頁

ġŢ

1. 一種梳齒狀、星狀、奈膠狀及其結構組合形式之高度分支聚烯烴聚合物,其包括多個鍵結至聚合物主幹的由 1 一鍵烯聚合物所成之聚烯烴臂,該聚合主幹係由聚氫矽烷之同元聚合物和共聚物,聚乙烯基醇,聚醋酸乙烯酯及其組合,聚(乙烯基縮醛),聚(乙烯基缩酮),乙烯和烯基不飽和羧酸,其酯或酐之共聚物,苯乙烯和烯基不飽和羧酸,其酯或酐之共聚物,苯乙烯和烯基不飽和羧酸,其酯或酐之共聚物,糖枝狀體,聚硫赶,聚環氣化物,聚異氯酸酯和延伸之異氯酸酯組成之集合中選出,此聚合物係如下製成;

- (a) 將聚烯煙前臂與反應聚合主幹偶合:或
- (b)聚合聚烯烴前臂以形成高度分支聚烯烴,

其中該聚烯烴前臂係選自具有碳一碳雙鍵之聚烯烴聚合物以及以羥基、氨基、過氧基、羧酸、羧酸酯、羧酸。化物、羧酸酐、有機硼、氨基、異氯酸根絡、硫代基、環氧基和醛基衍生之聚烯烴聚合物組成之集合中選出。

- 2 如申請專利範團第1項之分支聚合物,其中該聚合主幹含有4至300個鍵合之聚烯烴臂。
- 3. 如申請專利範圍第1項之分支聚合物,其中該反應聚合主幹含有6至10個可直接或經由偶合反應與該聚烯烴臂進行反應之官能基。

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

松

六、申請專利範圍

- 4. 如申請專利範圍第1項之分支聚合物,其中該聚烯烴前臂係一種末端衍生之聚烯烴聚合物,如此該聚烯烴 質可與該聚合主幹或二官能可聚合單體反應。
- 5. 如申請專利範圍第1項之分支聚合物,其中該聚 烯烴前臂直接或經由一種偶合反應與可形成聚合主幹之二 官能聚合單體反應,然後聚合有聚烯烴臂鍵結之單體,形 成一種具有聚烯烴臂鍵結之聚合主幹。
- 6. 如申請專利範圍第 5 項之分支聚合物,其中將具有聚烯烴臂雞結之二官能聚合單體與至少一種其它可共聚單體共聚之。
- 7. 如申請專利範圍第1項之分支聚合物,其中該反應聚合主幹係一種由(a)含至少一個可直接與聚烯烴前費末端不飽和反應,或可與衍生之前臂進行偶合反應之單體,與(b)至少一種其它可共聚單體形成之共聚物。
- 8. 如申請專利範圍第1項之分支聚合物,其中該聚 烯烴前臂含有由乙烯基不飽和,亞乙烯基不飽和與伸乙烯 基不飽和組成集合中選出之末端烯基不飽和。
- 9. 如申請專利範圍第8項之分支聚合物,其中該末端不飽和係與反應聚合主幹之官能基反應。
- 10. 如申請專利範圍第1項之分支聚合物,其中衍生之聚烯烴前臂係與反應聚合主幹之官能基反應。
- 11. 如申請專利範圍第1項之分支聚合物,其中衍生之聚烯烴前臂係與二官能聚合單體偶合,且該單體在鍵結上聚烯烴前臂後,被聚合形成具有聚烯烴臂鍵結之聚合

訂

镲

主幹。

- 12. 如申請專利範圍第1項之分支聚合物,其中奈膠結構係由蜂巢狀和星狀分支聚烯烴與一種交聯單體偶合形成。
- 13. 如申請專利範圍第1項之分支聚合物,其中該聚烯烴前臂係與氫烷氧基矽烷,氫鹵矽烷,丙烯酸或甲基丙烯酸,酯,隨胺,醯基鹵或其酸酐,醋酸乙烯基酯,乙烯基醇,乙烯基胺,乙烯基氨基化合物,異氰酸乙烯基酯,乙烯基硫赶和乙烯基環氧化合物組成之集合中選出之二官能聚合單體反應。
- 1 4 如申請專利範圍第 1 項之分支聚合物·其中該 反應聚合主幹係由聚氮矽烷聚合物形成。
- 15. 如申請專利範圍第14項之分支聚合物,其中該聚氫矽烷聚合物係一種具有以下選式重複單位之含矽聚合主幹:

其中X係雜原子或一或多個碳原子,其形成一個由脂族基和芳族基選出之基團,且R係氫或有機基。

16. 如申請專利範圍第1項之分支聚合物,其中該反應聚合主幹係具有以下通式之聚氫矽氧烷:

割

六、申請專利範圍

其中, R 1至 R 7分 別 爲 獨立之 氫 或 有 機 基、 n 係 至 少 爲 1 0 之 整 數。

17 如申請專利範國第1項之分支聚合物,其中該 聚烯經前臂含有乙烯基不飽和或亞乙烯基不飽和形式之末 端不飽和。

18. 如申請專利範圍第1項之分支聚合物,其中該聚烯烴前臂係一種具有末端不飽和之乙烯一丙烯共聚物,聚乙烯,或聚丙烯。

19. 如申請專利範圍第1項之分支聚合物,其中該聚烯經臂係一種乙烯,丙烯和至少一種與其共聚且合有2或多個碳對碳雙鍵與高達20個碳原子之多烯單體之共聚物。

20. 如申請專利範圍第19項之分支聚合物,其中該多烯係由非環狀多烯單體,單環多烯單體和多環多烯單體組成之集合中選出。

21. 如申請專利範圍第20項之分支聚合物,其中該多烯單體係由1,4一已二烯,二環戊二烯,原冰片二烯,5一伸甲基一2一原冰片烯,5一亞乙烯-2-原冰片烯,乙烯基原冰片烯和烷基原冰片二烯組成之集合中選出。

Ť

燠

六、申請專利範圍

- 2 2 . 如申請專利範圍第 1 項之分支聚合物,其中該聚烯烴贊已利用與接枝單體反應而官能化。
- 23. 如申請專利範圍第22項之分支聚合物,其中該接枝單體係由不飽和二羧酸酐與其對應之酸組成之集合選出。
- 24. 如申請專利範圍第23項之分支聚合物,其中該接枝單體係願式丁烯二酸酐,衣康酸酐,或含有4至16個碳原子之丙烯酸或甲基丙烯酸之衍生物。
- 25. 如申請專利範圍第24項之分支聚合物,其中該接枝單體係由丙烯酸,甲基丙烯酸,(甲基)丙烯酸縮水甘油酯,(甲基)丙烯酸甲酯,(甲基)丙烯酸乙酯和(甲基)丙烯酸胺丙酯組成之集合中選出。
- 26. 如申請專利範圍第22項之分支聚合物,其中該接枝單體係含有2至25個碳原子之乙烯基胺。
- 27.如申請專利範圍第26項之分支聚合物,其中 該乙烯胺係由烯丙基胺,N-乙烯基吡啶,N-乙烯基吡 略烷酮,乙烯基咔唑,乙烯基咪唑和乙烯基噻唑組成之集 合中選出。
- 28. 如申請專利範關第22項之分支聚合物,其中該接枝單體係由乙烯基矽烷和乙烯基苄基鹵化物組成之集合中選出。
- 29. 如申請專利範圍第19項之分支聚合物,其中該多烴佔該聚烯烴臂總重的0.1至20百分比之範圍內

六、申請專利範圍

- 30.如申請專利範圈第22項之分支聚合物,其中該接枝單體存在量佔該聚合物總重的0.1至6百分比之範圍內。
- 3 1. 如申請專利範圍第1項之分支聚合物,其中該聚烯烴前臂係以金屬錯合物觸媒系統聚合而成。
- 3 2 . 如申請專利範圍第 1 項之分支聚合物,其中該 聚烯煙前臂之數量平均分子量介於 5 0 與 1 0 0 · 0 0 0 之間。
- 3 3 . 如申請專利範圍第 1 項之分支聚合物,其中該 聚烯烴前臂之分子量分佈至少為 1 . 0。
- 3 4 . 如申請專利範圍第 3 3 項之分支聚合物,其中該聚烯烴前臂之分子量分佈爲 1 . 2 至 3 . 5。
- 35. 如申請專利範圍第14項之分支聚合物,其中將含有末端不飽和聚烯烴前臂與該聚氫矽烷聚合物之Si-H基反應,使聚烯烴臂與該聚合主幹偶合。
- 3 6 . 如申請專利範圍第 1 4 項之分支聚合物,其中該聚烯烴前臂與一種含 S i H 鍵反應,將該聚烯烴臂偶合於其上,然後聚合該單體以形成一種具有聚烯烴臂鍵合之聚矽烷聚合物主幹。
- 3 7. 如申請專利範圍第 3 6 項之分支聚合物,其中 該單體與至少一種其它含砂可共聚單體共聚。
- 3 8. 如申請專利範圍第 1 項之分支聚合物,其中該聚合主幹係一種內,烯酸或甲基內烯酸或該酯類及其鹽基氯衍生物之聚合物。

ì

六、申請專利範圍

39. 如申請專利範圍第38項之分支聚合物,其中該反應聚合主幹係一種丙烯酸和甲基丙烯酸,酯類或鹽基氨與一或多種烯基不飽和可共聚單體共聚之共聚物。

40. 如申請專利範圍第39項之分支聚合物,其中該烯基不飽和單體係由一或多種乙烯,低級1一鏈烯、苯乙烯及其衍生物,乙烯基醚,乙烯基氨基化合物,不飽和二酸及其二酯和酐衍生物與乙烯基單體組成之集合中選出

4 1 如申請專利範圍第 3 8 項之分支聚合物,其中將衍生之聚烯烴前臂與一種單體 丙烯酸或甲基丙烯酸或該酯類或其酯基氯衍生物反應,而將聚烯烴與該單體偶合,然後聚合所成單體,形成該聚合主幹。

42. 如申請專利範圍第41項之分支聚合物,其中該衍生聚烯烴的臂與該單體之反應產物與一或多種可聚合烯基不飽和可共聚單體聚合之。

43. 如申請專利範圍第38項之分支聚合物,其中該反應聚合主幹之數量平均分子量為1000至40000。

4 4 . 如申請專利範圍第 1 項之分支聚合物,其中該 聚合主幹係一種顧式二烯二酸酐與一種由乙烯和苯乙烯組 成集合選出之共聚單體之共聚物。

45. 如申請專利範圍第44項之分支聚合物·其中 該聚合主幹是一種順式丁烯二酸酐和/或乙烯與至少一種 其它α-烯烴共聚之共聚物。 4 6 . 如申請專利範圍第 4 5 項之分支聚合物,其中該 α - 烯烴係由丙烯,1 - 丁烯,α - 甲基苯乙烯,乙烯基萘、烷基苯乙烯、乙烯基烷基萘、經鹵素取代苯乙烯及其組合組成之集合中選出。

47. 如申請專利範圍第38或44項之分支聚合物,其中該聚合主幹係與衍生之聚烯烴前臂反應。

48. 如申請專利範圍第47項之分支聚合物,其中衍生該聚烯烴前臂以引入末端胺基或末端羥基。

49,如申請專利範圍第48項之分支聚合物,其中經由氫硼酸化作用將胺基或羥基引入該聚烯烴前暫。

5 0 . 如申請專利範圍第 4 4 項之分支聚合物,其中該衍生之聚烯煙前臂與顧式丁烯二酸酐反應以偶合該聚烯烴臂,然後於存在有乙烯之下聚合該顧式丁烯二酸酐衍生聚烯烴前臂,以形成具有順式丁烯二酸酐乙烯聚合主幹,其上有聚烯烴臂偶合之分支聚烯烴。

5 1. 如申請專利範圍第 4 4 項之分支聚合物,其中該聚合主幹之數量平均分子量爲 5 0 0 至 5 5 0 0 0。

5 2. 如申請專利範圍第 1 項之分支聚合物·其中該 聚合主幹係部分水解之醋酸乙烯酯聚合物。

5 3 . 如申請專利範圍第 5 2 項之分支聚合物,其中該 聚醋酸乙烯酯已水解成具有 5 0 至 8 0 重量百分比之醇基與 2 0 至 5 0 重量百分比之醋酸乙烯酯基。

5 4 如申請專利範圍第 5 2 項之分支聚合物,其中至少部分醋酸乙烯酯一乙烯醇聚合物經轉化成對應聚縮醛

割了

六、申請專利範圍

或聚縮酮。

5 5 . 如申請專利範圍第 5 2 項之分支聚合物,其中該聚烯烴前臂已官能化,以引入羧酸或羧酸氯基,以與反應聚合主幹反應,使該聚烯烴臂偶合於其上。

56. 如申請專利範圍第1項之分支聚合物,其中該反應聚合主幹係樹枝狀體。

57. 如申請專利範圍第56項之分支聚合物,其中 酸樹枝狀體係以一個由氨·水、甲醇、聚鏈烯二胺、三(氨基烷基)苯、三胺、二鏈烯四胺、聚伸乙基亞胺、聚氨 基烷基芳烴、雜環胺、聚伸烷基多元醇、乙二醇、聚伸烷 基聚硫醇和三聚氯胺組成之集合中選出之核爲基礎。

5 8 . 如申請專利範圍第 5 7 項之分支聚合物,其中 該樹枝狀體核與多官能化合物以交替方式反應,形成一或 多個具有未端反應位置之產生代。

5 9 . 如申請專利範圍第 5 8 項之分支聚合物,其中該多官能化合物含有一或多種由氨基,腈、羟基、巯基、羧基,羧基, 磁胺基、鹵素基,脲,環氧乙基、氮丙啶基、噁唑啉基、咪唑啉基、磺酸基,膦酸基,異氰酸基與

60. 如申請專利範圍第56項之分支窓合物,其中該樹枝狀體係由1,4-二氨基丁烷之核與丙烯腈和氫之交替反應形成。

6 1 . 如申請專利範圍第 5 6 項之分支聚合物,其中該樹枝狀體主幹與一種一個異氰酸酯基經嵌段之二異氰酸

锿

酯反應。

- 62. 如申請專利範圍第56項之分支聚合物,其中 該樹枝狀體與一種芳族多元胺化合物結合,將抗氧化特性 引入該樹枝狀體。
- 63.如申請專利範圍第62項之分支聚合物,其中一種以芳族多元胺爲末端之樹枝狀體係與經衍生之聚烯烴前臂偶合,形成一種具有抗氧化特性且以樹枝狀分子充作主幹之分支聚烯烴。
- 6 4 . 如申請專利範團第 1 項之分支聚合物,其中該聚烯烴前臂係一種乙烯與 1 一辛烯所成具有末端不飽和之共築物。
- 6 5 . 如申請專利範圍第 1 項之分支聚合物,其中該聚合主幹含有至少 1 0 個可與聚烯烴 實直接反應或經由偶合反應進行反應之官能基。